

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-289416

(43)Date of publication of application : 29.11.1990

(51)Int.Cl.

C01B 33/12

(21)Application number : 02-031541

(71)Applicant : NITTO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1990

(72)Inventor : WATANABE NAOTAKE

ORII KOICHI

YAGI JUNSUKE

OSHIMA IWAO

(30)Priority

Priority number : 64 38168 Priority date : 20.02.1989 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF LOW SILANOL SILICA

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain amorphous silica particles which hardly contains silanol group and is suitable for the source material of crucibles used for drawing silicon single crystals by subjecting amorphous silica to specified two-step heat treatment in an atmosphere of low partial pressure of water vapor.

CONSTITUTION: Amorphous silica containing inner silanol groups and isolated silanol groups is subjected to two-step heat treatment in an atmosphere of low partial pressure of water vapor. In the first stage, temp. is kept at about 600-1000°C to remove most of inner silanols. Then in the second stage, temp. is kept at $\geq 1200^\circ\text{C}$ to remove isolated silanols. Thus, low silanol silica is obtd. Thereby, low silanol silica can be produced at a low cost and the particle size of the obtd. silica is controlled, which requires no treatment for pulverization. The obtd. silica is suitable for the source material of clear quartz glass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-289416

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月29日

C 01 B 33/12

Z

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 低シラノールシリカの製造方法

⑯ 特 願 平2-31541

⑰ 出 願 平2(1990)2月14日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)2月20日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-38168

⑳ 発 明 者	渡 辺	尚 武	神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号	日東化学工業株式 会社中央研究所内
㉑ 発 明 者	折 居	晃 一	神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号	日東化学工業株式 会社中央研究所内
㉒ 発 明 者	八 木	淳 介	神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号	日東化学工業株式 会社中央研究所内
㉓ 発 明 者	大 島	巖	神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号	日東化学工業株式 会社中央研究所内
㉔ 出 願 人	日東化学工業株式会社			東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

低シラノールシリカの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 非晶質シリカを水蒸気分圧の低い雰囲気中で加熱し、第一加熱段階において温度 600~1000℃の範囲に保持した後、次いで第二加熱段階において1200℃以上の温度範囲に保持することを特徴とする低シラノールシリカの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、低シラノールシリカの製造方法に関する。詳しくは、非晶質シリカを水蒸気分圧の低い雰囲気中で二段階に加熱し、シラノール基をほとんど含まない非晶質シリカを粒子状で得る方法に関する。

本発明の方法で得られる低シラノールシリカは石英ガラス原料、特に、シリコン単結晶引上げ用ルツボ製造用原料として好適に用いられる。

(従来の技術)

シリコン単結晶の製法としては、チョクラルスキー法(CZ法)とフローティング・ゾーン法とがあるが、現在CZ法が主流を占めている。CZ法は、熔融シリコン中にシリコン単結晶を浸漬し、その結晶面に新たな単結晶を生成せしめ、それを引上げていくことにより円柱状の巨大結晶を製造する方法である。シリコンを熔融する際の容器としては石英ガラス製のルツボが使用されている。

石英ガラスは熱衝撃に強い上、高純度化が比較的容易なので、シリコン単結晶引上げ用ルツボとしては最適な材料である。近年、超LSIの高集積化が進むにつれシリコンチップの純度に対する要求はますます厳しくなり、これに対応してシリコン熔融用ルツボの製造材料についても高純度化が強く要請されている。

従来、この種のルツボ用原料としては天然水晶が用いられていたが、最近の高純度化の要請に応え得る良質の天然水晶は枯渇しつつある。

そのため、天然水晶を非晶質の合成シリカで代

替しようとする検討が行われている。

しかし、合成シリカは高純度ではあるが、一般にシラノール基の濃度が高い。このため耐熱性に劣り、シリコン熔融のような高温操作においてはルツボの変形等の問題が生ずる。このようなことから、高純度化と耐熱性とを満足させ得るシリカが強く求められている。

このような要求に応え得るものが、アルカリ金属、ハロゲン、放射性物質などの不純物含有率の低い高純度で、かつシラノール基をほとんど含まない非晶質シリカである。

従来、非晶質シリカからシラノール基を除去する方法として一般に利用されているのは：

- 1) 大気中で加熱し、シラノール基の脱水反応を促進する方法 (RALPH K. ILLER: THE CHEMISTRY OF SILICA, 1979, P-638~644)。
 - 2) ハロゲンガスを用いて処理する方法 (たとえば、特公昭56-28852号公報)。
- などである。

状で得る方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、従来法における上記問題点を解決するため研究を行い、非晶質シリカを水蒸気分圧の低い雰囲気中で二段階に加熱することによって、腐食性薬剤を用いることなく、シラノール基をほとんど含まない非晶質シリカを粒子状で得ることができることを知り、本発明を完成した。

本発明は「非晶質シリカを水蒸気分圧の低い雰囲気中で加熱し、第一加熱段階において温度600～1000℃の範囲に保持した後、次いで第二加熱段階において1200℃以上の温度範囲に保持すること」を特徴とする低シラノールシリカの製造方法」を要旨とする。以下、本発明について説明する。

シリカに含まれるシラノール基は種々の形態で存在しており、それぞれの赤外吸収スペクトルは次の如く帰属されている。

赤外吸収位置	シラノール基の形態
3400 (cm ⁻¹)	表面吸着水由来シラノール基
3680 (cm ⁻¹)	内部シラノール基
3740 (cm ⁻¹)	孤立シラノール基

(発明が解決しようとする問題点)

前記、従来の方法はそれぞれ次の問題点を有している。

1)の方法は、単純で実施しやすい方法ではあるが、加熱処理が行われる雰囲気中の水蒸気分圧を制御していないため、シラノール基除去の程度が低く、得られたシリカは耐熱性に劣るので前記ルツボ製造用原料としては適さない。

一方、2)の方法は、この方法によればシラノール基はほとんど完全に除去できるが；

- ・ 腐食性の高い塩素ガスを使用する。
- ・ 脱シラノール処理後に、更に脱ハロゲン処理を行わなければならない。
- ・ 従って、処理工程が極めて複雑であり、処理コストがかさむ。

等の問題があるので、光ファイバーのような付加価値の高い製品の製造用原料のほかは、経済性の面から使用できない状況にある。

本発明は、腐食性薬剤を用いることなく、シラノール基をほとんど含まない非晶質シリカを粒子

これらの内、表面吸着水由来のシラノール基は加熱処理により比較的容易に除き得る。従って、低シラノール化処理において問題となるのは、内部シラノール基と孤立シラノール基とである。

本発明は、表面吸着水由来のシラノール基だけでなく、特に内部シラノール基と孤立シラノール基とをも除去する方法に関するものである。

本発明の方法によれば、シラノール基濃度の指標として拡散反射法による赤外吸収の吸光度値を用いたとき、下記の各赤外吸収位置における吸光度値Δがそれぞれ下記の範囲となる程度にシラノール基濃度を低減することができる。

吸光度値Δは、それぞれのピーク位置の吸光度値とベースライン上の吸光度値との差から求められる。

赤外吸収位置 (cm ⁻¹)	吸光度値 Δ
3400 (表面吸着水由来 シラノール基)	0.005 以下
3680 (内部 シラノール基)	0.09 以下 好ましくは 0.05 以下
3740 (孤立 シラノール基)	0.005 以下

本発明における低シラノールシリカは、それぞれ上記範囲の吸光度値 Δ で示される濃度の孤立シラノール基、内部シラノール基および表面吸着水由来シラノール基を含む非晶質シリカである。

上記範囲は、表面吸着水由来シラノール基および孤立シラノール基は、それぞれ実質的には含まれない程度である。また、内部シラノール基の吸光度値 Δ 0.09 は、OH基濃度として120ppmに、同じく 0.05 は 66ppmに、それぞれ相当する。

本発明の実施態様は、第一加熱段階と第二加熱段階との二つの加熱工程から構成される。

・第一加熱段階においては、非晶質シリカを水蒸気分圧の低い雰囲気中で加熱し、温度 600~1000℃の範囲に保持することによって大部分の内部シラノール基を除去する。

・第二加熱段階においては、第一加熱段階において大部分の内部シラノール基を除いたシリカを水蒸気分圧の低い雰囲気中で加熱し、1200℃以上の温度に保持して孤立シラノール基を除去する。

以下、各工程について説明する。

粒内で水和等により再びシラノール基に戻る可能性が高くなる。従って、内部シラノール基を除去するためには、できるだけ粒径が小さく、しかも細孔に富んだ比表面積の大きなシリカ粒子を原料に使用することが望ましい。

本発明の方法における原料シリカとしては、粒径が1 μ m以下であるものが好ましい。更に、比表面積(BET法、以下同じ)が100ml/g以上であるものが好ましい。このようなシリカは本発明者等が先に提案した方法、例えば特開昭62-3011号および特開昭62-3012号ないし特開昭62-283809号および特開昭62-283810号各公報記載の方法によって、けい酸ソーダ水溶液(水ガラス JIS 3号)を湿式賦型して得られたシリカの乾燥粉を必要により粉碎・分級して得ることができる。

また、メチルシリケートやエチルシリケートなどのアルコキシドを原料として、湿式賦型して得られた有機化シリカの乾燥粉を必要により粉碎・分級したものを用いることもできる。

原料シリカの粒径は、1 μ m以下、好ましくは

< 第一加熱段階(内部シラノール基の除去) >

シラノール基同士が結合し水分子が脱離する機会是一般に、温度の高いほど増大する。しかし、単に高温に保持するだけではシラノール基除去の程度は高まらない。

シリカ粒子の細孔を保持できる温度は1000℃以下であり、内部シラノール基を除去するために好ましい温度は600℃以上である。600℃未満の温度でも内部シラノール基の除去は可能であるが、効果が比較的小さくなる。一方、1000℃を超える温度では細孔の閉孔化が進行し、内部シラノール基の除去効率が低下する。

本発明の方法においては、原料シリカを加熱して、600~1000℃、好ましくは900~1000℃の温度範囲に保持することにより、主として内部シラノール基を除去する。

ところで、シリカ内部に包含されたシラノール基の場合には、脱水反応によって脱離した水分子がシリカ粒内を外まで拡散していく必要があり、拡散距離が大きいといった脱離した水がシリカ

0.4 μ m以下、更に好ましくは0.05~0.3 μ mの範囲であるものがよい。シリカの低シラノール化には粒径の小さいもの程好ましいが、0.05 μ mより小粒径のものは付着性が増し流動性が低下して成形が困難になるので、ルツボ製造原料用として用いることは困難である。一方、粒径が1 μ m以上であるシリカ粒の場合には、脱水反応によって脱離した水分子のシリカ内での拡散距離が大きくなり、シラノール基のレベルが高位の水準にとどまる。

更に、原料シリカの比表面積は、100ml/g以上、好ましくは200ml/g以上、更に好ましくは500~1000ml/gの範囲であるものがよい。比表面積が100ml/g未満であるシリカは、細孔数が少なく最終的な脱シラノール度が不充分であるので好ましくない。原料シリカの比表面積は大きい程好ましいが、比表面積が1000ml/gを超えるシリカを得ることは非常に困難である。

一方、高温であっても処理雰囲気中の水蒸気分圧が高い場合には、脱水反応速度の増大と共に水和速度も大きくなる。この水和速度と脱水速度と

がバランスするところで、シリカの最終的なシラノール基濃度が決まると考えられる。

水和速度を抑えるため、本発明の方法においては、脱シラノール化処理を行う雰囲気に関して、第一加熱段階および第二加熱段階とも水蒸気分圧の低い雰囲気を選択する。

水蒸気分圧の低い雰囲気として、含有される水分の露点の低い、かつシリカに対して不活性である媒体を使用することができ、脱水処理した空気あるいは N_2 、 Ar 、 He 等の不活性気体中で処理することができる。ただし、 N_2 については高温域において原料シリカや処理装置の材料を酸化させる可能性があるので注意を要する。

このような媒体を流通させることによって、シリカから脱離した水分を同伴除去する効果も得られる。使用する媒体の露点は、 $-50^{\circ}C$ 以下、好ましくは $-70^{\circ}C$ 以下である。

水蒸気分圧の低い雰囲気として、本発明の方法においては、真空下で処理することも有効な手段であり、圧力 1×10^{-3} Torr以下の真空下での処理

い雰囲気において、第一加熱段階で得られたシリカを $1200^{\circ}C$ 以上の温度に保持することが必要である。 $1200^{\circ}C$ 以上の温度領域に保持することによって孤立シラノール基はほとんど除去される。

本工程においては、できるだけ高温で処理するのが有利であるが、 $1300^{\circ}C$ を超える温度領域ではシリカ粒子同士の焼結が起るので好ましくない。焼結体は粉碎処理し再度粒度調整をすることも可能であるが、処理工程が複雑になると共に粉碎処理によって生じた新しいシリカ粒子の表面は活性を有し、吸水による水和反応が進行してシラノール基の濃度が増大するので好ましくない。

処理時間は焼結が起らない範囲で選択され、通常は20分～50時間、好ましくは30分～20時間の範囲である。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、シラノール基の濃度が極めて低く、かつ粒径が制御された緻密な非晶質シリカ粒子を得ることができる。

本発明の方法で得られた低シラノールシリカ粒

がシラノール基の低減に対して有効である。

このように脱シラノール化速度は、処理時における温度、雰囲気の水蒸気分圧およびシラノール基から脱離した水分子のシリカ内における外部への拡散速度などの因子が関係する。

本工程での処理時間は、通常1～10時間の範囲で長い程好ましい。処理時間を長くし過ぎると、粒子細孔の閉孔が起るので10時間を超えて処理してもシラノール基の除去効果はそれ程向上しない。処理時間が1時間に満たない場合には内部シラノール基の除去効果が比較的小さい。

＜第二加熱段階（孤立シラノール基の除去）＞

本工程では、主として孤立シラノール基の除去を行う。第一加熱段階で得られたシリカは、大部分の内部シラノール基が除去されているが、その粒子表面の孤立シラノール基は残存している。

この形態のシラノール基についても除去したい場合には、主として内部シラノール基の除去を目的とする第一加熱段階におけるよりも更に処理温度を高め、第一加熱段階と同様に水蒸気分圧の低

子は、従来法で得られるものに比較してシラノール基の濃度が低く、かつ粉碎処理を施すことなく制御された粒径分布を有するので、透明石英ガラス原料、特にシリコン単結晶引上げ用ルツボ製造用原料として、好適に用いることができる。

更に、本発明の方法は、従来法による場合に比較して、製造コストを低減することができるという利点を併せ持っている。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例によって本発明の方法を説明する。本発明は、実施例に限定されるものではない。

実施例-1.

けい酸ソーダ水溶液（水ガラス JIS 3 号）を湿式賦型して得られたシリカの乾燥粉を粉碎・分級して得た、比表面積が $821 m^2/g$ であり、粒径範囲が $74 \sim 147 \mu m$ または $147 \sim 400 \mu m$ である非晶質シリカの乾燥粉を原料とした。

原料シリカの不純物含有率は、 $Al < 1 ppm$ 、 $Ti < 1 ppm$ 、アルカリ金属各元素 $< 1 ppm$ であり、また、

8重量%の水分を含んでいた。

粒径別の原料シリカ各5gをそれぞれ100mlの石英ガラス製ビーカーに充填し、真空炉を用いて 1×10^{-4} Torrの圧力下において加熱し、900℃で10時間保持した後、炉温を1250℃まで上げ、更に5時間保持した。処理後のシリカは、いずれも非晶質で粒子の状態で得られた。

原料シリカおよび加熱処理後のシリカのそれぞれについて、フーリエ変換赤外分光分析装置FTIR(パーキンエルマー1710型)を用いて、拡散反射法により赤外吸収の測定を行った。

シラノール基が存在すると、赤外吸収位置3400 cm^{-1} 、3680 cm^{-1} および3740 cm^{-1} にそれぞれシラノール基に基づく吸収が認められる。それぞれのピーク位置の吸光度値とベースライン上の吸光度値との差から求めた吸光度値 Δ をシラノール基濃度の指標とし、得られた結果を第1表に示した。

なお、本例ならびに以下に示す各例とも加熱処理したシリカは、いずれも赤外吸収位置3400 cm^{-1} における吸収が認められず、表面吸着水由来のシ

ラノール基は残留していないことが知られる。

第1表。

実施例 No	粒径範囲 μm	加熱 処理	赤外吸収位置, cm^{-1}	
			3680	3740
			吸光度値 Δ	
1-1	74~147	前	約1(*1)	
		後	0.007	吸収なし
1-2	147~400	前	約1(*1)	
		後	0.030	吸収なし

(*1) ... 加熱処理前の原料シリカの赤外吸収スペクトルは、3つのピークが分離せずブロードなピークであった。

実施例-2および比較例-1。

実施例-1で用いた粒径範囲が147~400 μm であるシリカについて、実施例-1と同様の温度プロフィールで真空度を変化させて処理した。

処理後のシリカは、いずれも非晶質で粒子の状態で得られた。

実施例-1と同様にして行った赤外吸収の測定結果を、実施例-1で得られた結果と併せて第2表に示す。

第2表。

No		真空度 Torr	赤外吸収位置, cm^{-1}	
			3680	3740
			吸光度値 Δ	
実施例	1-2	1×10^{-4}	0.030	吸収なし
	2-1	1×10^{-3}	0.032	吸収なし
	2-2	1×10^{-2}	0.041	吸収なし
比較例	1-1	1×10^{-1}	0.122	吸収なし
	1-2	常圧大気	0.235	吸収なし

実施例-3および比較例-2。

実施例-2で用いたのと同じロットのシリカについて、第1段目の処理条件—温度および時間を変えたほかは実施例-1と同様の条件で処理した。

また、実施例-1における第1段目の処理の代わりに、昇温速度500℃/Hで1250℃まで昇温し、5時間保持した場合を比較例-2として示す。

処理後のシリカは、いずれも非晶質で粒子の状態で得られた。

実施例-1と同様にして行った赤外吸収の測定結果を、実施例-1で得られた結果と併せて第3表に

示す。

第3表。

No		第1段条件		赤外吸収位置, cm^{-1}	
		温度 ℃	時間	3680	3740
				吸光度値 Δ	
実施例	3-1	600	10	0.048	吸収なし
	3-2	800	10	0.039	吸収なし
	3-3	900	2	0.045	吸収なし
	3-4	900	5	0.035	吸収なし
	1-2	900	10	0.030	吸収なし
比較例	2-1	1250	5	0.100	吸収なし

実施例-4および比較例-3。

実施例-2で用いたのと同じロットのシリカについて、第2段目の処理条件—温度および時間を変えたほかは実施例-1と同様の条件で処理した。

また、第2段目の処理温度が1200℃よりも低い場合を比較例-3として示す。処理後のシリカは、いずれも非晶質で粒子の状態で得られた。

実施例-1と同様にして行った赤外吸収の測定結

果を、実施例-1で得られた結果と併せて第4表に示す。

第4表.

No		第2段条件		赤外吸収位置, cm^{-1}	
		温度 $^{\circ}\text{C}$	時間	3680	3740
		吸光度値 Δ			
実施例	4-1	1200	5	0.041	吸収なし
	4-2	1250	2	0.038	吸収なし
	1-2	1250	5	0.030	吸収なし
	4-3	1300	5	0.029	吸収なし
比較例	3-1	1100	5	0.091	0.041

実施例-5.

実施例-1と同一ロットのシリカ（粒径範囲:147~400 μm ）について、実施例1と同様の温度プロフィールで、第5表に示す媒体を用いて常圧下で処理した。

使用した媒体の露点は、いずれも約 -70°C であり、水蒸気分圧は約 $2 \times 10^{-2}\text{Torr}$ であった。

処理後のシリカは、いずれも非晶質で粒子の状

例-1と同様にして加熱処理を行い、いずれも非晶質で粒子状のシリカを得た。

加熱処理前および処理後のシリカのそれぞれについて、実施例-1と同様にして赤外吸収の測定を行い、得られた結果を第6表に示した。

第6表.

実施例 No	原料	加熱処理	赤外吸収位置, cm^{-1}	
			3680	3740
			吸光度値 Δ	
6-1	メチルシリケート	前	約1(・1)	
		後	0.035	吸収なし
6-2	エチルシリケート	前	約1(・1)	
		後	0.039	吸収なし

(・1) ... 加熱処理前の原料シリカの赤外吸収スペクトルは、3つのピークが分離せずブロードなピークであった。

加熱処理したシリカは、いずれも赤外吸収位置3400 cm^{-1} における吸収が認められず、表面吸着水由来のシラノール基は残留していない。

態で得られた。

実施例-1と同様にして行った赤外吸収の測定結果を第5表に示す。

第5表.

実施例 No	処理雰囲気 媒体の種類	赤外吸収位置, cm^{-1}	
		3680	3740
		吸光度値 Δ	
5-1	窒素	0.038	吸収なし
5-2	アルゴン	0.035	吸収なし
5-3	ヘリウム	0.030	吸収なし

実施例-6.

メチルシリケート、エチルシリケートのそれぞれを湿式賦型して得られた有機化シリカを、各々温度500 $^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱し、得られたシリカ粒子を粉砕・分級して、粒径が147~400 μm の範囲であり、比表面積が各々623 m^2/g と585 m^2/g である非晶質シリカを得た。これらの非晶質シリカの不純物含有率は、それぞれAl, Ti, アルカリ金属の各元素が1ppm以下であった。

これらの非晶質シリカのそれぞれについて実施